

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337795

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

---

(51)Int.Cl. C11D 7/50  
C11D 7/26  
C11D 7/30  
C11D 7/32

---

(21)Application number : 08-085268

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 08.04.1996

(72)Inventor : AMAN SHUNJI  
ODA YOSHIKAZU

(30)Priority

Priority number : 07 86888 Priority date : 12.04.1995 Priority country : JP

---

(54) STABILIZED 1-BROMOPROPANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition repeatedly usable at high temperatures, having no corrosive effect and discoloration staining effect, thus useful as e.g. a metal detergent, by incorporating 1-bromopropane with nitromethane and 1,2-butylene oxide or trimethoxymethane at specified proportions.

CONSTITUTION: This composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of 1-bromopropane with (B) 0.1-5 (esp. 0.10-1) pts.wt. of nitromethane and (C) 0.1-5 (esp. 0.1-1) pts.wt. of 1,2-butylene oxide or trimethoxymethane. Besides, stabilizer(s), i.e., a cyclic ether, (un)saturated alcohol, phenolic compound and/or thiocyanic ester may be combinedly used with the components B and C as stabilizers.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2956578

[Date of registration] 23.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Stable 1-bromopropane constituent characterized by containing 0.1 – 5 weight section, and 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane 0.1 – 5 weight sections for nitromethane to the 1-bromopropane 100 weight section.

[Claim 2] Stable 1-bromopropane constituent according to claim 1 characterized by containing 1-bromopropane 100 weight section, nitromethane 0.1 – 1 weight section and 1, and 2-butylene oxide or trimethoxy methane 0.1 – 1 weight section.

[Claim 3] The 1-bromopropane 100 weight section, nitromethane 0.1 – 1 weight section and 1, stable 1-bromopropane constituent according to claim 1 characterized by containing 2-butylene oxide 0.1 – 1 weight section.

---

[Translation done.]

# \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to stable 1-bromopropane constituent.

[0002] [Description of the Prior Art] The chlorine-based solvent centering on the 1,1,1-trichloroethane equipped with the property which was [incombustibility / high degreasing power,] excellent in the non-drainage system from the former about cleaning washing of the processing components to which the amount of [mineral] fats and oils adhered so much, precision components, the metal components which a stain and rust tend to generate, the bit and piece which puts in and treats many components in a washing cage has been used for a subject.

[0003] However, the social consciousness over global environment problems increases, and the movement toward the effluent control to the atmospheric air and the drainage system of the environmental destruction nature matter has come out in recent years. For example, the 1,1,1-trichloroethane used in large quantities as an outstanding cleaning agent is regulated as matter which destroys the ozone layer of a stratosphere, and abolition has determined it by 1995 ends of the year. Moreover, other chlorine-based solvents, such as a trichloroethylene and perchloroethylene, have a toxic problem and big environmental problems, such as groundwater contamination, and the use is being restricted. Therefore, few alternative cleaning agents of environmental pollution which change to these chlorine-based solvents are called for strongly.

[0004] Having the solvent power which was excellent to various oils already has a certain kind of well-known smell carbonizing-sized hydrogen. For example, if attached to tribromomethane, 1, and 2-dibromopropane, a U.S. Pat. No. 3730904 specification has [star's picture / 2, 3-dibromo butane, and / n-butyl] a publication about 1-bromopropane and 2-bromopropane at JP 44-20082.B at JP 6-220494.A.

[0005] [Problem(s) to be Solved by the Invention] Although 1-bromopropane is incombustibility and it has the washing engine performance more than 1,1,1-trichloroethane and an EQC in smell carbonizing-sized hydrogen, it has a lifting and a cone fault for the decomposition reaction induced with various metals, such as aluminum, zinc, iron, and copper.

[0006] although the decomposition reaction by contact to the metal of this 1-bromopropane has especially the remarkable case of aluminum although the contents change with metal classes, and it advances very gently in ordinary temperature — warming — under conditions, decomposition advances in chain reaction, generating a hydrogen bromide, aluminum is made to corrode violently finally, and it changes to dark-brown tarry material. Therefore, stabilization of 1-bromopropane which it controls [bromopropane] the decomposition reaction of 1-bromopropane induced by various metals, especially aluminum in using 1-bromopropane for washing of various metal components etc., and does not make a washed object or a washing station corrode is indispensable requirements.

[0007] In order to control the decomposition reaction of 1-bromopropane induced by aluminum, independent or the approach of combining two or more kinds and adding is indicated by JP 6-220494.A in nitroalkanes, ether, epoxide, and amines as a stabilizer. However, the stabilizer

constituent shown as an example in JP 6-220494.A cannot necessarily be said to be stable enough to metals, such as zinc currently generally widely used as an industrial metallic material, iron, and copper, and when using it under the conditions used by high temperature by high temperature like steamy washing for a long time, it had the problem of corroding a washed object, a washing station, etc.

[0008] This invention is made in view of the above-mentioned technical problem, and the purpose is in offering stable 1-bromopropane constituent which can be used for washing of the various industrial ingredients which made metal goods, such as zinc, iron, and copper, the start etc. and which corrodes neither a washed object nor a washing station even if it uses it especially by high temperature for a long time not to mention aluminum.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating various examination that this invention persons should solve the above-mentioned trouble based on this situation, 1-bromopropane constituent with which the purpose was stabilized is found out, and it comes to complete this invention.

[0010] That is, stable 1-bromopropane constituent characterized by this invention carrying out 0.1-5 weight section content of 0.1 - 5 weight section, and 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane for nitromethane to the 1-bromopropane 100 weight section is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0012] The stabilizer used by this invention is the binary system of nitromethane, and 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane, and the effectiveness which should be satisfied even if any 1 component is missing among these 2 components is not acquired.

[0013] For example, under the conditions by which long duration repeat use is carried out by high temperature like steamy washing, although the decomposition reaction by contact to a metal is suppressed when nitromethane is used independently, when the moisture and 1-bromopropane in 1-bromopropane react, hydrogen bromide gas will occur and a metal will be corroded. Moreover, when 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane is used independently, the effectiveness of stabilization is not accepted at all. That is, nitromethane suppresses the decomposition reaction by contact to a metal, and it is thought that 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane catches and stabilizes hydrogen bromide gas. Therefore, not to mention aluminum, a stabilization effect shows up to metals, such as zinc, iron, and copper, and effective stability will not be especially maintained without combining the stabilizer of two components of this invention with 1-bromopropane under the conditions by which long duration repeat use is carried out by high temperature like steamy washing. Moreover, effective stability is maintained also in ordinary temperature washing.

[0014] To the 1-bromopropane 100 weight section, the additions of the stabilizer used by this invention are nitromethane 0.1 - 5 weight sections, and 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane 0.1 - 5 weight sections, and if 0.1-1 weight section addition of 0.1 - 1 weight section, and 1 and 2-butylene oxide or trimethoxy methane is carried out for nitromethane to the 1-bromopropane 100 weight section at least, they will become possible [obtaining sufficient stabilizing effect]. If [than the amount of upper limits] more [effectiveness cannot be maintained if fewer than the amount of minimums set up by each stabilizer, and], although it is satisfactory in the effectiveness itself, expectation of the further effectiveness does and is not economical.

[0015] Moreover, it is also possible to use together with other various stabilizers the stabilizer proposed by this invention. For example, cyclic ether, such as 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, 1 and 3, and 5-trioxane. The chain-like ether, such as 1 and 2-dimethoxyethane, isopropanol, tert-butyl alcohol, Unsaturated alcohol, such as saturated alcohol, such as tert-amyl alcohol, and 2-methyl-3-butene-2-ol It is used with the stabilizer chosen from thiocyanates, such as phenols, such as a phenol, Timor, 2, 6-G tert-butyl-p-cresol, and a catechol, thiocyanic acid methyl, and thiocyanic acid ethyl.

[0016]

[Effect of the Invention] Under the conditions by which long duration repeat use is carried out by

high temperature like steamy washing, 1-bromopropane constituent obtained by this invention maintains especially effective stability, and corrodes neither a washed object nor a washing station, and does not have coloring contamination of a washed object etc., and is a suitable cleaning agent.

[0017]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

[0018] 10ml of 1-bromopropane constituents which carried out 0.5 weight section addition of the 0.5 weight section, 1, and 2-butylene oxide for nitromethane is put into the glass test tube of 150ml of examples to the 1-bromopropane 100 weight section, and one aluminum test piece (specification: JIS A-1100P, dimension: 13mmx65mmx3mm) which ground the front face well and carried out washing desiccation enough into this is located so that a vapor-liquid bi-phase may be straddled. An air-cooling machine is attached in the upper part of this test tube, and heating reflux is carried out in an oil bath. The pH indicator paper was attached in the air-cooled tube, it cooled to the after [ 96 hour heating reflux ] room temperature, the test piece was taken out, and the hydrogen bromide gas which observed whenever [ coloring / of the corrosion situation and the liquid phase ], and occurred further was checked with the pH indicator paper. The presentation and test result of a stabilizer to the 1-bromopropane 100 weight section are shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

試験番号	安定剤組成 (重量部)		試験後の状態	試験片	試験液	酸性ガスの発生
	ニトロメタン	1,2-ブタジエン/トリメチルシロキサン				
比較例 1	0.5	0.5	—	—	—	○
比較例 2	0.5	0.1	—	—	—	○
比較例 3	0.5	0.25	—	—	—	○
比較例 4	0.5	—	—	—	—	○
比較例 5	0.5	1	—	—	—	○
比較例 6	1	0.5	—	—	—	○
比較例 7	3	0.5	—	—	—	○
比較例 8	3	3	—	—	—	○
比較例 9	5	0.5	—	—	—	○
比較例 10	0.25	—	0.5	—	—	○
比較例 11	0.5	—	0.1	—	—	○
比較例 12	0.5	—	0.5	—	—	○
比較例 13	0.5	—	1	—	—	○
比較例 14	0.5	—	5	—	—	○
比較例 15	1	—	0.5	—	—	○
比較例 16	3	—	0.5	—	—	○
比較例 17	3	—	3	—	—	○
比較例 18	5	—	0.5	—	—	○
比較例 1	—	—	—	—	—	×
比較例 2	0.5	—	—	—	—	×
比較例 3	1	—	—	—	—	×
比較例 4	3	—	—	—	—	×
比較例 5	—	3	—	—	—	×
比較例 6	—	0.5	—	—	—	×
比較例 7	—	—	1	—	—	×
比較例 8	0.05	—	—	—	—	×
比較例 9	0.05	—	—	—	—	×

1) 1-ブromopropane 100重量部に対する安定剤の添加量 (重量部)

[0020] In addition, the appearance of an aluminum test piece and the criterion of coloring of test fluid are displayed as follows.

[0021] Criterion >O of < metal test piece: It is completely changeless.

[0022] O : the gloss of the only 1 section falls.

[0023] \*\*: On the whole, gloss falls.

[0024] x: On the whole, discoloration or corrosion is accepted clearly.

[0025] Criterion >O of coloring of < test fluid: Transparent and colorless.

[0026] O : color slightly.

[0027] \*\*: Coloring is accepted clearly.

[0028] x: Color remarkably.

[0029] Moreover, about generating of hydrogen bromide gas, it considered as those with O:- generating-less x: generating.

[0030] 1-bromopropane constituent was examined like the example 1 except having changed the presentation and addition of a stabilizer which are proposed by one to examples 2-18 and example of comparison 9 this invention. The presentation and test result of a stabilizer to the 1-bromopropane 100 weight section are shown according to Table 1.

[0031] 1-bromopropane constituent was examined like the example 1 except having changed ten to example of comparison 27 stabilizer. The presentation and test result of a stabilizer to the 1-bromopropane 100 weight section are shown according to Table 2.

[0032]

[Table 2]

試験番号	安定剤	添加量	試験後の状態		酸性ガスの発生
			試験片	試験液	
比較例 10	1,4-ジオキサン	3	×	×	×
比較例 11	1,2-ジメチルエタン	5	×	×	×
比較例 12	アセトン	3	×	×	×
比較例 13	1,3-ジオキサン	3	×	×	×
比較例 14	メチルエチルケトン	3	×	×	×
比較例 15	sec-ブチルアルコール	3	×	×	×
比較例 16	tert-ブチルアルコール	3	×	×	×
比較例 17	2-メチル-2-ブチン-2-オール	3	×	×	×
比較例 18	n-プロパノール	3	×	×	×
比較例 19	イソプロパノール	3	×	×	×
比較例 20	シニアロピロル	3	×	×	×
比較例 21	トリエチルアミン	3	×	×	×
比較例 22	トリクロロアミン	3	×	×	×
比較例 23	トリクロロエタン	3	×	×	×
比較例 24	シニアロピロル	3	×	×	×
比較例 25	ジエチルケトン	3	×	×	×
比較例 26	2-メチル-2-ブチン-2-オール	3	×	×	×
比較例 27	メチルアルコール	3	×	×	×

1) 1-ブromopropane 100重量部に対する安定剤の添加量 (重量部)

[0033] 50ml of 1-bromopropane constituents which carried out 0.5 weight section addition of the 0.5 weight section, 1, and 2-butylene oxide for nitromethane is put into the glass Erlenmeyer flask of 19100ml of examples to the 1-bromopropane 100 weight section, and one metal test piece (dimension: 13mmx65mmx3mm) which ground the front face well and carried out washing desiccation enough into this is located so that a vapor-liquid bi-phase may be straddled. A reflux condenser is attached in the upper part of this Erlenmeyer flask, and a test piece is contacted to a vapor-liquid bi-phase, heating and flowing back to boiling temperature on a water bath. After 140-hour heating reflux, it cooled to the room temperature, the test piece was taken out,

whenever [ coloring / of the corrosion situation and the liquid phase ] was observed, and the quantum of the acid content (hydrogen bromide) generated further was carried out with titration. The presentation of the stabilizer to the 1-bromopropane 100 weight section is shown in Table 3, and a test result is shown in Table 4.

[0034]

[Table 3]

試験番号	試験環境 (標準値)									
	温度	湿度	照明	騒音	振動	電磁波	気圧	酸素	二酸化炭素	その他
試験19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験21	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験23	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験24	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験27	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験30	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験31	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験32	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験33	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験34	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験35	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験36	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験37	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験38	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験39	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験40	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験41	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験42	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験43	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験44	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

1) 1-ブromopropane 100重量部に対する安定剤の添加量 (重量部)

[0035]  
[Table 4]

試験番号	試験環境 (標準値)				試験環境 (標準値)				試験環境 (標準値)			
	温度	湿度	照明	騒音	振動	電磁波	気圧	酸素	二酸化炭素	その他	試験環境 (標準値)	試験環境 (標準値)
試験19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験21	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験23	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験24	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験27	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験30	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験31	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験32	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験33	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験34	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験35	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験36	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験37	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験38	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験39	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験40	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験41	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験42	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験43	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験44	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

注1) 試験環境の条件は適宜変更可能である。

注2) 試験環境の条件は適宜変更可能である。

[0036]

In addition, the quality of the material of the used metal test piece is as follows.

[0037]

The piece of aluminum: JIS Piece of A1100P zinc ; JIS The 2nd sort (for monotonous)

Piece of iron : JIS Cold rolled steel plate Piece of SPCC copper : JIS One sort (usually class) of

copper plates

Moreover, the appearance of a metal test piece and the criterion of coloring of test fluid are

displayed as follows.

Criterion >O of < metal test piece: It is completely changeless.

[0038] O : the gloss of the only 1 section falls.

[0039] \*\*: On the whole, gloss falls.

[0040] x: On the whole, discoloration or corrosion is accepted clearly.

[0041] Criterion >O of coloring of < test fluid: Transparent and colorless.

[0042] O : color slightly.

[0043] \*\*: Coloring is accepted clearly.

[0044] x: Color remarkably.

[0045] 1-bromopropane constituent was examined like the example 19 except having changed

the presentation and addition of a stabilizer which are proposed by example 20 - example 38,

example 28 of comparison - example of comparison 44 this invention. The presentation of the

stabilizer to the 1-bromopropane 100 weight section is doubled with Table 3, a test result is

doubled with Table 4, and it is shown.

[0046] 1-bromopropane constituent of this invention showed stabilization effect sufficient about

aluminum, zinc, iron, and copper so that clearly from Table 3 and 4. However, in the combination

of a stabilizer as shown in the example of a comparison, although the stabilization effect was

accepted about a certain metal, in other metals, the inadequate stabilization effect that a

stabilization effect was not accepted was shown.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337795

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 24 日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D	7/50		C 1 1 D	7/50
	7/26			7/26
	7/30			7/30
	7/32			7/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-85268	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 4 月 8 日	(72) 発明者	阿 萬 俊二 山口県新南陽市政所 4 丁目 5 番 5 - 302 号
(31) 優先権主張番号	特願平7-86888	(72) 発明者	小 田 良和 山口県光市虹ヶ岡 3 丁目 26 番 15 号
(32) 優先日	平 7 (1995) 4 月 12 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 安定化された 1-プロモプロパン組成物

(57) 【要約】

【課題】 蒸気洗浄のように高温で長時間繰り返し使用される条件下で特に安定化された 1-プロモプロパン組成物を提供する。

【解決手段】 1-プロモプロパン 100 重量部に対し、ニトロメタンを 0.1~5 重量部と、1, 2-ブチレンオキシドまたはトリメトキシメタンを 0.1~5 重量部含有することを特徴とする安定化された 1-プロモプロパン組成物。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 1-ブロモプロパン 100 重量部に対し、ニトロメタンを 0.1～5 重量部と、1, 2-ブチレンオキサイド又はトリメトキシメタン 0.1～5 重量部を含有することを特徴とする安定化された 1-ブロモプロパン組成物。

**【請求項 2】** 1-ブロモプロパン 100 重量部、ニトロメタン 0.1～1 重量部及び 1, 2-ブチレンオキサイド又はトリメトキシメタン 0.1～1 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の安定化された 1-  
10 ブロモプロパン組成物。

**【請求項 3】** 1-ブロモプロパン 100 重量部、ニトロメタン 0.1～1 重量部及び 1, 2-ブチレンオキサイド 0.1～1 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の安定化された 1-ブロモプロパン組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、安定化された 1-ブロモプロパン組成物に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来から、鉱物性の油脂分が多量に付着した加工部品、精密部品、しみや錆の発生しやすい金属部品、洗浄竈に多数の部品を入れて扱う小物部品等の脱脂洗浄については、非水系で高脱脂力、不燃性等の優れた特性を備えた 1, 1, 1-トリクロロエタンを中心とする塩素系溶剤が主体に使用されてきている。

**【0003】** しかしながら、近年、地球環境問題に対する社会的意識が高まり、環境破壊性物質の大気及び水系への排出規制の動きが出ている。例えば、優れた脱脂洗浄剤として大量に使用されてきた 1, 1, 1-トリクロロエタンは、成層圏のオゾン層を破壊する物質として規制されており、1995 年末までに全廃が決定している。また、トリクロロエチレンやパークロロエチレン等の他の塩素系溶剤も、毒性問題や、地下水汚染等の大きな環境問題を有しており、その使用が制限されつつある。従って、これらの塩素系溶剤にかわる環境汚染の少ない代替洗浄剤が強く求められている。

**【0004】** ある種の臭化炭化水素が、各種油に対して優れた溶解力を有していることは、すでに公知である。例えば、トリブロモメタン、1, 2-ジブロモプロパンについては特公昭 44-20082 号公報に、2, 3-ジブロモブタン、n-ブチルブロマイドについては米国特許第 3730904 号明細書に、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパンについては特開平 6-220494 号公報に記載がある。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 臭化炭化水素の中で 1-ブロモプロパンは、不燃性で、1, 1, 1-トリクロロエタンと同等以上の洗浄性能を有しているが、アルミ  
50 ニウム、亜鉛、鉄、銅等の各種金属によって誘発される

分解反応を起こしやすい欠点を有する。

**【0006】** この 1-ブロモプロパンの金属との接触による分解反応は、金属の種類によって内容が異なるが、特にアルミニウムの場合が著しく、また常温においては非常に緩やかに進行するが、加温条件下では臭化水素を発生しながら連鎖反応的に分解が進行し、最終的にはアルミニウムを激しく腐食させ、黒褐色のタール状物質に変化する。従って、1-ブロモプロパンを各種金属部品の洗浄等に使用する場合には各種金属、特にアルミニウムにより誘発する 1-ブロモプロパンの分解反応を抑制し、被洗浄物や洗浄装置を腐食させない 1-ブロモプロパンの安定化が必須の要件である。

**【0007】** アルミニウムにより誘発する 1-ブロモプロパンの分解反応を抑制するために、安定剤としてニトロアルカン類、エーテル類、エポキシド類、アミン類を単独又は 2 種類以上組み合わせて添加する方法が、特開平 6-220494 号公報に記載されている。しかしながら、特開平 6-220494 号公報において実施例として示された安定剤組成物は、工業金属材料として一般  
20 に広く使用されている亜鉛、鉄、銅等の金属に対しても十分に安定であるとは必ずしも言えないものであり、蒸気洗浄のような高温度で高温度で長時間使用される条件下で使用する場合、被洗浄物や洗浄装置等を腐食する等の問題があった。

**【0008】** 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、アルミニウムは勿論のこと亜鉛、鉄、銅等の金属製品を初めとした各種工業材料の洗浄等に使用することができる、特に高温度で長時間使用しても被洗浄物や洗浄装置等を腐食しない、安定化された 1-  
30 ブロモプロパン組成物を提供することにある。

**【0009】**

**【課題を解決するための手段】** かかる事情をふまえ、本発明者らは、前述の問題点を解決すべく種々の検討を重ねた結果、目的の安定化された 1-ブロモプロパン組成物を見だし、本発明を完成するに至ったものである。

**【0010】** すなわち、本発明は、1-ブロモプロパン 100 重量部に対し、ニトロメタンを 0.1～5 重量部と、1, 2-ブチレンオキサイド又はトリメトキシメタンを 0.1～5 重量部含有することを特徴とする安定化された 1-ブロモプロパン組成物を提供するものである。

**【0011】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

**【0012】** 本発明で用いる安定剤は、ニトロメタンと、1, 2-ブチレンオキサイド又はトリメトキシメタンの二成分系であり、これら二成分のうちいずれか一成分が欠けても満足すべき効果が得られない。

**【0013】** 例えば、ニトロメタンを単独で用いた場合、金属との接触による分解反応は抑えられるが、蒸気

洗浄のように高温で長時間繰り返し使用される条件下では１－ブロモプロパン中の水分と１－ブロモプロパンが反応することにより臭化水素ガスが発生し、金属を腐食することとなる。また、１，２－ブチレンオキシド又はトリメトキシメタンを単独で用いた場合には、全く安定化の効果は認められない。即ち、ニトロメタンが金属との接触による分解反応を抑え、１，２－ブチレンオキシド又はトリメトキシメタンが臭化水素ガスを捕捉し安定化するものと考えられる。従って、１－ブロモプロパンに本発明の２成分の安定剤を組み合わせることによ

ってはじめてアルミニウムは勿論のこと亜鉛、鉄、銅等の金属に対して安定化効果が現れ、蒸気洗浄のように高温で長時間繰り返し使用される条件下で特に有効な安定性を保つ。また、常温洗浄においても有効な安定性を保つ。

【００１４】本発明で用いる安定剤の添加量は、１－ブロモプロパン１００重量部に対し、ニトロメタン０．１～５重量部と、１，２－ブチレンオキシド又はトリメトキシメタン０．１～５重量部であり、少なくとも１－

ブロモプロパン１００重量部に対しニトロメタンを０．１～１重量部と、１，２－ブチレンオキシド又はトリメトキシメタンを０．１～１重量部添加すれば十分な安定効果を得ることが可能となる。各安定剤で設定した下限量よりも少なくても効果は維持できず、上限量よりも多くても効果自体に問題はないが更なる効果の期待はできず経済的ではない。

【００１５】また、本発明で提案する安定剤を他の種々の安定剤と併用することも可能である。例えば、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、１，３，５－トリオキサン等の環状エーテル類、１，２－ジメトキシエ

タン等の鎖状エーテル、イソプロパノール、tert-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール等の飽和アルコール類、２－メチル－３－ブチン－２－オール

等の不飽和アルコール類、フェノール、チモール、２，６－ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、カテコール等のフェノール類、チオシアン酸メチル、チオシアン酸エチル等のチオシアン酸エステル類から選ばれる安定剤とともに用いられる。

#### 【００１６】

【発明の効果】本発明によって得られる１－ブロモプロパン組成物は、蒸気洗浄のように高温で長時間繰り返し使用される条件下で、特に有効な安定性を保ち被洗浄物や洗浄装置等を腐食せず、かつ被洗浄物の着色汚染等もなく好適な洗浄剤である。

#### 【００１７】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 【００１８】実施例１

５０ｍｌのガラス製試験管に、１－ブロモプロパン１００重量部に対し、ニトロメタンを０．５重量部、１，２－ブチレンオキシドを０．５重量部添加した１－ブロモプロパン組成物１０ｍｌを入れ、この中に表面を良く研磨して十分洗浄乾燥したアルミニウム試験片（規格：JIS A-1100P、寸法：１３ｍｍ×６５ｍｍ×３ｍｍ）１枚を気液両相にまたがるように位置させる。この試験管の上部に空冷器を取り付けて油浴中で加熱還流する。空冷管にはpH試験紙を取り付けておき、９６時間加熱還流後室温まで冷却して試験片を取り出し、その腐食状況および液相の着色度を観察しさらに発生した臭化水素ガスをpH試験紙で確認した。１－ブロモプロパン１００重量部に対する安定剤の組成及び試験結果を表１に示す。

#### 【００１９】

#### 【表１】

試験番号	安定剤組成 (重量部) <sup>1)</sup>			試験の状態		酸性ガスの発生
	ニトロメタン	1,2-ブチレノキシサイド	トリメトキシメタン	試験片	試験液	
実施例1	0.5	0.5	—	◎	◎	○
実施例2	0.5	0.1	—	◎	◎	○
実施例3	0.25	0.5	—	◎	◎	○
実施例4	0.5	1	—	◎	◎	○
実施例5	0.5	5	—	◎	◎	○
実施例6	1	0.5	—	◎	◎	○
実施例7	3	0.5	—	◎	◎	○
実施例8	3	3	—	◎	◎	○
実施例9	5	0.5	—	◎	◎	○
実施例10	0.25	—	0.5	◎	◎	○
実施例11	0.5	—	0.1	◎	◎	○
実施例12	0.5	—	0.5	◎	◎	○
実施例13	0.5	—	1	◎	◎	○
実施例14	0.5	—	5	◎	◎	○
実施例15	1	—	0.5	◎	◎	○
実施例16	3	—	0.5	◎	◎	○
実施例17	3	—	3	◎	◎	○
実施例18	5	—	0.5	◎	◎	○
比較例1	—	—	—	×	×	×
比較例2	0.5	—	—	○	◎	×
比較例3	1	—	—	○	◎	×
比較例4	3	—	—	○	◎	×
比較例5	—	3	—	×	×	×
比較例6	—	0.5	—	×	×	×
比較例7	—	—	1	×	×	×
比較例8	0.05	0.5	—	×	×	×
比較例9	0.05	—	0.5	×	×	×

1) 1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の添加量 (重量部)

【0020】なお、アルミニウム試験片の外観及び試験液の着色の判定基準は次のとおり標示する。

【0021】＜金属試験片の判定基準＞

◎：全く変化がない。

【0022】○：わずかに一部の光沢が落ちる。

【0023】△：全体的に光沢が落ちる。

【0024】×：全体的に変色もしくは腐食が明らかに認められる。

【0025】＜試験液の着色の判定基準＞

◎：無色透明。

【0026】○：わずかに着色する。

【0027】△：明らかに着色が認められる。

【0028】×：著しく着色する。

【0029】また、臭化水素ガスの発生については、

○：発生無し

×：発生有りとした。

【0030】実施例2～18、比較例1～9

本発明で提案する安定剤の組成及び添加量を変えた以外は実施例1と同様に1-プロモプロパン組成物の試験を行った。1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の組成及び試験結果を表1に合わせて示す。

30 【0031】比較例10～27

安定剤を変えた以外は実施例1と同様に1-プロモプロパン組成物の試験を行った。1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の組成及び試験結果を表2に合わせて示す。

【0032】

【表2】

試験番号	安定剤 化合物名	試験後の状態			酸性ガス の発生
		添加量 <sup>1)</sup>	試験片	試験液	
比較例10	1,4-ジオキサン	3	×	×	×
比較例11	1,2-ジメトキシエタン	5	×	×	×
比較例12	アセトン	3	×	×	×
比較例13	1,3-ジオキソラン	3	◎	◎	×
比較例14	メチルエチルケトン	3	×	×	×
比較例15	sec-ブチルアルコール	3	×	×	×
比較例16	tert-ブチルアルコール	3	×	×	×
比較例17	2-メチル-3-ブチン-2-オール	3	×	×	×
比較例18	n-プロパノール	3	×	×	×
比較例19	イソプロパノール	3	×	×	×
比較例20	ジイソプロピルアミン	3	×	×	×
比較例21	トリエチルアミン	3	×	×	×
比較例22	テトラヒドロフラン	3	×	×	×
比較例23	テトラヒドロピラン	3	×	×	×
比較例24	ジイソプロピルエーテル	3	×	×	×
比較例25	酢酸エチル	3	×	×	×
比較例26	2-メトキシエタノール	3	×	×	×
比較例27	メチラール	3	×	×	×

1) 1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の添加量(重量部)

### 【0033】実施例19

100mlのガラス製三角フラスコに、1-プロモプロパン100重量部に対し、ニトロメタンを0.5重量部、1,2-ブチレンオキサイドを0.5重量部添加した1-プロモプロパン組成物50mlを入れ、この中に表面を良く研磨して十分洗浄乾燥した金属試験片(寸法:13mm×65mm×3mm)1枚を気液両相にまたがるように位置させる。この三角フラスコの上部に還流冷却器を取り付けて湯浴上で沸騰温度まで加熱し、還

流しながら試験片を気液両相に接触させる。140時間加熱還流後、室温まで冷却して試験片を取り出し、その腐食状況および液相の着色度を観察し、さらに発生した酸分(臭化水素)を滴定により定量した。1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の組成を表3に、試験結果を表4に示す。

### 【0034】

【表3】

試験番号	安定剤組成(重量部) <sup>1)</sup>									
	ニトロメタン	1,2-ブチレンオキサイド	トリメトキシメタン	ニトロエタン	1,4-ジオキサン	1,2-ジメトキシエタン	2-メトキシエタノール	トリエタノールアミン	N,N-ジイソプロピルエチルアミン	チオシアニルメチル
実施例19	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例20	0.25	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例21	0.5	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例22	0.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例23	0.5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例24	1	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例25	3	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例26	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例27	5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例28	0.25	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例29	0.5	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
実施例30	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例31	0.5	—	1	—	—	—	—	—	—	—
実施例32	0.5	—	5	—	—	—	—	—	—	—
実施例33	1	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例34	3	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例35	3	—	3	—	—	—	—	—	—	—
実施例36	5	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例37	0.2	0.5	—	—	—	—	—	—	—	0.01
実施例38	0.2	0.5	—	—	—	—	—	—	—	0.1
比較例28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例29	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例30	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例31	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
比較例32	0.05	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例33	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	—
比較例34	—	0.5	—	—	0.5	—	—	—	—	—
比較例35	2	—	—	—	—	1	—	—	—	—
比較例36	2	—	—	—	—	—	—	1	—	—
比較例37	2	—	—	—	—	—	—	—	1	—
比較例38	—	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—	—
比較例39	—	0.5	—	1	—	—	—	—	—	—
比較例40	—	0.5	—	3	—	—	—	—	—	—
比較例41	0.2	0.5	—	3	—	—	—	—	—	—
比較例42	—	—	—	2	—	—	0.5	—	—	—
比較例43	—	—	—	2	—	—	—	—	0.5	—
比較例44	—	—	—	2	—	—	0.5	—	0.1	—

1) 1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の添加量(重量部)

【0035】

【表4】

試験番号	アルミニウム			通称			鉄			銅		
	試験後の状態		H D r 濃度 (ppm)	試験後の状態		H D r 濃度 (ppm)	試験後の状態		H D r 濃度 (ppm)	試験後の状態		H D r 濃度 (ppm)
	試験片	試験液		試験片	試験液		試験片	試験液		試験片	試験液	
実施例19	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例20	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例21	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例22	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例23	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例24	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例25	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例26	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例27	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例28	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例29	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例30	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例31	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例32	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例33	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例34	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例35	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例36	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例37	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
実施例38	○	○	0	○	○	0	○	○	0	○	○	0
比較例28	×	×	注1)	×	×	注1)	△	○	0	△	○	0
比較例29	○	○	10	○	○	10	○	○	10	△	○	10
比較例30	×	×	注1)	×	×	34	○	○	0	△	○	24
比較例31	×	×	注1)	○	○	0	○	○	0	○	○	0
比較例32	×	×	注1)	×	×	10	○	○	0	○	○	0
比較例33	×	×	注1)	×	×	10	○	○	0	○	○	0
比較例34	×	×	注1)	×	×	注1)	△	○	10	△	○	0
比較例35	○	○	10	×	×	34	×	×	注1)	△	○	20
比較例36	△	×	注2)	△	×	注2)	△	×	注2)	△	×	注2)
比較例37	△	×	注2)	△	×	注2)	△	×	注2)	△	×	注2)
比較例38	×	×	注1)	○	○	22	○	○	49	△	○	22
比較例39	○	○	34	○	○	34	○	○	35	○	○	35
比較例40	○	○	66	○	○	100	○	○	83	○	○	>100
比較例41	○	○	30	×	×	10	△	△	10	△	△	10
比較例42	△	○	0	×	○	0	×	×	>100	×	×	注1)
比較例43	×	○	0	×	○	0	×	×	20	×	×	注1)
比較例44	○	○	0	×	○	0	×	○	20	×	×	注1)

注1) 試験液の劣化が激しかったため、酸分測定ができなかった  
 注2) 試験液に沈殿が生じたため、試験を中止した

【0036】なお、使用した金属試験片の材質は下記のとおりである。

【0037】

アルミニウム片：JIS A1100P

亜鉛片：JIS 第2種（平板用）

鉄片：JIS 冷間圧延鋼板 SPCC

銅片：JIS 銅板1種（普通級）

また、金属試験片の外観及び試験液の着色の判定基準は次のとおり標示する。

<金属試験片の判定基準>

◎：全く変化がない。

【0038】○：わずかに一部の光沢が落ちる。

【0039】△：全体的に光沢が落ちる。

【0040】×：全体的に変色もしくは腐食が明らかに認められる。

【0041】<試験液の着色の判定基準>

◎：無色透明。

【0042】○：わずかに着色する。

【0043】△：明らかに着色が認められる。

【0044】×：著しく着色する。

【0045】実施例20～実施例38、比較例28～比較例44

本発明で提案する安定剤の組成及び添加量を変えた以外は実施例19と同様に1-プロモプロパン組成物の試験を行った。1-プロモプロパン100重量部に対する安定剤の組成を表3に、試験結果を表4に合わせて示す。

【0046】表3及び表4から明らかなように、本発明の1-プロモプロパン組成物はアルミニウム、亜鉛、鉄及び銅について十分な安定化効果を示した。しかしながら、比較例で示したような安定剤の組み合わせでは、ある金属については安定化効果が認められるがその他の金属では安定化効果が認められないといった不十分な安定化効果を示した。